

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-070753

(43)Date of publication of application : 26.03.1991

(51)Int.Cl.

C08L 3/02
C08B 30/12
C08J 3/20
C08L 23/08
C08L 25/08
C08L 55/02
C08L 69/00
C08L 71/12
C08L 75/04
C08L 77/00
C08L 79/08
C08L101/00

(21)Application number : 02-184403

(71)Applicant : WARNER LAMBERT CO

(22)Date of filing : 13.07.1990

(72)Inventor : LENTZ DAVID JOHN
SACHETTO JEAN-PIERRE
SILBIGER JAKOB

(30)Priority

Priority number : 89 382869
89 447730

Priority date : 20.07.1989
08.12.1989

Priority country : US
US

(54) POLYMER-BASED BLEND COMPOSITIONS CONTAINING MODIFIED STARCH

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide polymer compsns. each contg. a modified starch and a (co)polymer contg. a specified carboxylic acid salt functional group and moldable to form a product having a dimensional stability and excellent physical properties by heating under pressure.

CONSTITUTION: The intended compsns. each contg. (A) a modified starch and (B) a (co) polymer contg. a carboxyl group in the form of a (partial) salt thereof and no other functional group are obtd. by polymerizing monomer(s), i.e., (meth) acrylic acid, crotonic acid, maleic acid (anhydride) and/or itaconic acid (anhydride), and converting (a part of) the carboxyl groups into a salt thereof in amounts necessitated for improving the physical characteristics of the product having a dimensional stability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-70753

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月26日

C 08 L 3/02
C 08 B 30/12
C 08 J 3/20

LAV

6770-4J

6859-4C

CER Z

7918-4F※

審査請求 未請求 請求項の数 33 (全21頁)ナ3

⑮ 発明の名称 変性澱粉を含有する、ポリマーをベースとするブレンド組成物

⑯ 特 願 平2-184403

⑰ 出 願 平2(1990)7月13日

優先権主張 ⑱ 1989年7月20日 ⑲ 米国(US) ⑳ 382869

㉑ 発 明 者 デイビッド・ジョン・ アメリカ合衆国、ニュージャージー 07869、ランドルフ、ティンバー・レイン 23

㉒ 発 明 者 ジャンーピエール・サ スイス国、ツエーハー - 4144 アルレスハイム、デュツヒシエツト エルヴェイヘル 13

㉓ 発 明 者 ヤコブ・ジルビガー スイス国、ツエーハー - 4054 バーゼル、オーベルヴィレルシュトラッセ 72

㉔ 出 願 人 ワーナー・ランパー アメリカ合衆国、ニュージャージー 07950、モーリス・ト・カンパニー ブレインズ、ティバー・ロード 201

㉕ 代 理 人 弁理士 津 国 肇 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

変性澱粉を含有する、ポリマーをベースとするブレンド組成物

2. 特許請求の範囲

1 相当な寸法安定性を有する製品へと成形可能な組成物であって、

a) 変性澱粉及び

b) 部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれる、該製品の物理特性を改善する効果を示す量で含まれる少なくとも一種の化合物からなることを特徴とする組成物。

2 成分b)の化合物が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸及び無水イタコン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーを重合させたのち、カルボキシル基の一部又は全部を塩にすることによって得られる請求項1記載の組成

物。

3 成分b)の化合物が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸及びイタコン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーと、エチレン、ブチレン、イソブチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン及びスチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーとを重合させたのち、それを塩にすることによって得られる請求項1記載の組成物。

4 該コポリマーが、塩の形態におけるエチレン/アクリル酸・コポリマー又は、塩の形態におけるエチレン/メタクリル酸・コポリマーである請求項3記載の組成物。

5 成分b)のポリマー又はコポリマーが、
式: $-COOM$

(式中、Mは、一価もしくは多価の陽イオン、アンモニウム陽イオン(NH₄⁺)又は有機塩基陽イオン、好ましくはアルカリ陽イオン、マグネシウムイオン又は亜鉛イオン、とりわけナトリウムイオンである)

で表されるカルボキシレート基を含有する請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

6 コポリマー中のカルボキシル及びカルボキシレート含有モノマーの量が、モノマー成分の総量を基準とした計算で、3モル%～80モル%、好ましくは3モル%～40モル%、より好ましくは3.5モル%～30モル%、もっとも好ましくは3.5モル%～20モル%である請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

7 中和度が約40～約90%である請求項6記載の組成物。

8 変性澱粉：成分b)の重量%比が約1：99～約99：1である請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物。

9 変性澱粉が全組成物の約50重量%～約99重量%の量で含まれている請求項8記載の組成物。

10 変性澱粉が、澱粉総含量の約5重量%～約40重量%、好ましくは約10重量%～約22重量%の水分を有する請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

メタクリレート・コポリマー、ABSコポリマー、スチレン/アクリロニトリル・コポリマー、アルキレン/無水マレイン酸・コポリマー、部分的に加水分解されたポリアクリレート又はポリメタクリレート；アクリレート及びメタクリレートの部分的に加水分解されたコポリマー、アクリル酸エステル/アクリロニトリル・コポリマー及びそれらの水解物、アクリルアミド/アクリロニトリル・コポリマー；アミドエーテル、アミドエステルのブロックコポリマー；ウレタンエステルのブロックコポリマーならびにそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項11記載の組成物。

15 成分c)が、エチレン/酢酸ビニル・コポリマー(EVA)、エチレン/ビニルアルコール・コポリマー(EVAL)、エチレン/アクリル酸・コポリマー(EAA)、エチレン/エチルアクリレート・コポリマー(EEA)、エチレン/メタクリレート・コポリマー(EMA)、スチレン/アクリロニトリル・コポリマー(SAN)、エチレン/無水マレイン酸・コポリマー；アミドエーテル、アミドエス

11 成分b)として定められた化合物の定義に該当しない実質的に水不溶性の熱可塑性ポリマーからなる成分c)がさらに含まれている請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

12 該成分c)が、ポリオレフィン、ビニルポリマー、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアセタール、熱可塑性重合体、ポリアリールエーテル、熱可塑性ポリイミド、実質的に水不溶性又は結晶性のポリ(酸化アルキレン)ならびにそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項11記載の組成物。

13 成分c)が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート及びポリ(アルキレンテレフタレート)からなる群より選ばれる請求項12記載の組成物。

14 成分c)が、アルキレン/ビニルエステル・コポリマー、アルキレン/アクリレート又は

ルのブロックコポリマー；ウレタンエーテル、ウレタンエステルのブロックコポリマー及びそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項14記載の組成物。

16 成分b)とc)の総量が、全組成物の約1重量%～約99重量%、好ましくは約10重量%～約80重量%、もっとも好ましくは約10重量%～約40重量%を構成する請求項11～15のいずれか一項に記載の組成物。

17 補助剤、充填剤、潤滑剤、離型剤、可塑剤、発泡剤、安定剤、増量剤、改質剤、流動加速剤、着色剤、顔料及びそれらの混合物からなる群より選ばれる一種又はそれ以上の物質がさらに含まれている請求項1～16のいずれか一項に記載の組成物。

18 農薬として活性な化合物をさらに含む請求項1～17のいずれか一項に記載の組成物。

19 溶融体ブレンドである請求項1～18のいずれか一項に記載の組成物。

20 冷却されて凝固したブレンドである請求項

1～18のいずれか一項に記載の組成物。

21 微粒状、粒状又はペレット状の形態における請求項20記載の組成物。

22 1) 澱粉と、部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれる、該製品の物理特性を改善する効果を示す量で含まれる少なくとも一種の化合物とからなる混合物を得て；

2) 該混合物を、密閉容器中で十分な温度及び圧力下、該澱粉の変性を生じさせて実質的に均質な溶融体を形成させるに十分なほど長い時間にわたって加熱し；

3) 該溶融体を成形品へと形成し；

4) 該成形品を冷却させて相当な寸法安定性を有する熱可塑性製品とすることを特徴とする方法によって、請求項1～18、20及び21のいずれか一項に記載の組成物から形成される、相当な寸法安定性を有する熱可塑性変性澱粉製品。

23 澱粉の変性が、その融点及びガラス転移温

度、同時押し成形、真空成形、熱成形及びそれらの組合せからなる請求項28記載の製品。

30 1) 澱粉と、部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれる、該製品の物理特性を改善する効果を示す量で含まれる少なくとも一種の化合物（成分b）とからなる混合物を得て；

2) 該混合物を、密閉容器中で十分な温度及び圧力下、該澱粉を変性させて溶融体を形成させるに十分なほど長い時間にわたって加熱することを特徴とする方法によって、請求項1～18、20及び21のいずれか一項に記載の組成物から形成される、熱可塑性変性澱粉の実質的に均質な溶融体。

31 澱粉の変性が、約105℃～約240℃、好ましくは約130℃～約190℃の温度で実施される請求項30記載の溶融体。

32 適用温度下での水蒸気の発生を回避するために必要な最低圧から約150 × 10⁵ N/m²までの圧力下で形成される請求項31記載の溶融体。

度を超える温度で実施される請求項22記載の製品。

24 澱粉の変性が、約105℃～約240℃、好ましくは約130℃～約190℃の温度で実施される請求項22又は23記載の製品；

25 溶融体が、適用温度下での水蒸気の発生を回避するために必要な最低圧から約150 × 10⁵ N/m²までの圧力下で形成される請求項24記載の製品。

26 澱粉が酸化的熱分解に特有なその吸熱変化の直前に一定の狭い吸熱転移を受けるまで熱及び圧力が維持される請求項25記載の製品。

27 粒状物、ペレット又は粉末である請求項22～26のいずれか一項に記載の製品。

28 容器、ビン、管、棒、包装材料、シート、発泡体、フィルム、袋、バッグ及び医薬用カプセルからなる群より選ばれる成形品を形成するためにさらに溶融及び加工される請求項27記載の製品。

29 さらに溶融及び加工が、発泡、フィルム形成、圧縮成形、射出成形、吹込成形、押し出し成

33 澱粉が酸化的熱分解に特有なその吸熱変化の直前に一定の狭い吸熱転移を受けるまで熱及び圧力が維持される請求項32記載の溶融体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱及び圧力によって、寸法安定性と改善された物理特性を有する製品に成形可能なポリマー組成物及び、これらの組成物を製造するために有用なブレミックスに関する。これらの組成物及びブレミックスは、本明細書で説明するように、構造変性（変性）された澱粉及び他のポリマーからなる。

植物性製品において見られ、一定量の水を含有する天然の澱粉が、高温下、密閉容器中で、ひいては高圧で処理されると、溶融体を形成しうることとは知られている。この方法は、射出成形機又は押し出し機において好都合に実施することができる。澱粉は、ホッパーを介して回転中の往復スクリー上に供給される。原料物質はスクリー沿いに先端に向かって移動する。この工程の間、バレルの外面上の外部加熱器とスクリーの剪断作用

によって原料物質の温度が上昇する。供給部から出発して圧縮部へと流れるにつれ、粒状の原料は徐々に熔融される。そして、熔融体の均質化が起こる計量部を通過しながらスクリーンの端部へと搬送される。先端部の熔融物質を射出成形、押出し又は、熱可塑性熔融体进行处理する他の公知技術によってさらに処理して成形品を得ることができる。

ここに引用する欧州特許出願第84 300 940.8号(公開第 118 240号)に記載されているこの処理法は、実質的に変性された澱粉を与える。上記の特許文献に記載されているように、このような理由は、澱粉が、その成分のガラス転移温度及び融解温度より高く加熱されるからである。その結果、顆粒状澱粉の分子構造の融解・無秩序化が生じ、実質的に変性された澱粉が得られる。「変性(構造変性)澱粉」という表現は、そのような熱可塑性熔融体の生成によって得られる澱粉を定義する。さらに、変性澱粉、その製造方法及びその使用をより詳細に記載する欧州特

脱くなることがある。

熱可塑性澱粉は、特有の一連の性質を有し、これらの性質は非常に有用ではあるが、より軟質かつ弾性の、あるいは、より硬質かつ靱性のポリマーが望まれる場合、その有用性が制限されることがある。

上述のような熱可塑性澱粉は、押出しして多数の有用な形状に成形することができる。しかし、加工時のパラメーター、例えば水分、温度及び圧力は決定的であり、再現可能な品質の製品を得るためには、これらを狭い範囲に制御しなければならない。このことは、多数の用途についてもう一つの欠点である。

これらの潜在的制限を克服するには、広い湿度範囲にわたって寸法安定性を増大させ；靱性(破断エネルギーとして測定)を増大させ；弾性(伸びとして測定)を増大させ；ポリマー剛性(ヤング率として測定)を低下させ；硬度を増大させることが有用である。

加工許容範囲を拡大することにより、形状及び

許出願の第88810455.1号(公開第 298.920号)、第88810548.3号(公開第 304.401号)及び第89810046.6号(公開第 326.517号)をも引用する。これらの出願もまたここに引用例として含める。

本発明で使用される変性澱粉は、上述の欧州特許出願第89810046.6号(公開第 326.517号)に記載されているように、示差走査熱分析(DSC)曲線によって表される一定の吸熱転移分析が、酸化的熱分解直前の一定の比較的鋭いピークが消失したということを示すほどに、充分に高い温度で充分に長い時間加熱されたものであることが好ましい。

変性澱粉は、新規であり、多数の用途に有用な材料である。重要な特性はその生分解性である。しかし湿り空気中では、変性澱粉は空気中の水分を吸収してその水分含量を増加する。その結果、変性澱粉から製造される成形品は、そのような条件下では、その寸法安定性を失うおそれがある。一方、低湿度下で、そのような成形品は乾燥し、

組成の多様性が増大され、狭い範囲での制御の必要性が軽減される。したがって、熔融強度の制御を改善すること、例えば押出し、射出成形、インフレーション法又は繊維成形についての加工許容範囲を拡大し、他の基板への表面粘着力及び接着力を制御することも同様に有用であろう。

従来の熱可塑性材料は、通常、水及び揮発性物質を用いずに加工される、疎水性で実質的に水不溶性のポリマーである。それとは逆に、澱粉は水の存在下で熔融体を形成するが、高温、すなわち240℃付近で分解する。したがって、そのような澱粉熔融体は、澱粉が上述のように水の存在下で熔融体を形成することだけでなく、その化学構造及び親水性の理由からも、熱可塑性成分として、疎水性で実質的に水不溶性のポリマー物質とともに使用することはできないと予測されていた。

澱粉は、上記のように密閉容器中にて適切な湿度及び温度条件で加熱されて変性澱粉の熔融体を形成するとき、その加工に際し、疎水性で実質的に水不溶性の熱可塑性ポリマーが形成する熔融体

と実質的に相溶性となり、これらの二種の溶融物質は、特にその溶融体が凝固した後、それらの性質の面白い組合せを示すことが見いだされた。

一つの非常に重要な特徴は、そのような疎水性かつ熱可塑性の物質とブレンドされたそのような変性澱粉が有する驚くほど改善された寸法安定性である。そのようなポリマー組成物は、ここに引用する係属中の欧州特許出願第89810078.9号(公開第327,505号)に記載されている。そのような組成物から製造された製品は、変性澱粉のみから製造された製品を上回る寸法安定性を有するが、上記出願に記載の組成物の物理特性は、いくつかの最終用途について望まれるほど良好ではない。特に、変性澱粉組成物から製造された製品は、望まれる機能を果たすのに十分な強度及び寸法安定性を保持するとともに、廃棄された後もなお生分解性であるということが重要である。

本明細書に記載のような特定の疎水性かつ熱可塑性物質とブレンドされたそのような変性澱粉から製造された製品は、上述の制限を克服すること

製造することにも有用であるが、主として、実質的に水不溶性のポリマーと合せるための「ブレミックス」として有用である。第二の態様では、本発明は、変性澱粉、成分b)及び少なくとも一種の実質的に水不溶性のポリマー(成分c))の3成分系組成物を含む。これらの組成物は、各成分の粉末状混合物、溶融体又は固形物の形態であることができる。本発明はまた、上述の組成物及びそれらから製造される成形品を製造及び使用する方法を含む。

本発明の第一の態様の組成物は、

- a) 変性澱粉及び
- b) 部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物を含む。

このようなポリマーは、さらなる添加剤を任意に含有していてもよい。

具体的には、本発明の第一の態様は、相当な寸法安定性を有する製品へと成形可能なポリマー組

成物であって、それらの物理特性のすべて又は一部ならびにそれらの溶融体の挙動における驚くべき改善を示すということが見いだされた。そのうえ、ここに記載のブレンドの多くは、ブレンドなしの変性澱粉と比較すると、湿り空気中での大幅に改善された寸法安定性を示すとともに、水との接触時の驚くほど高い分解性を保持し、その結果、これが高い生分解性に通じるということが思いがけなく見いだされた。

そのような特性を得るため、a) 変性澱粉、b) 部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物(以下「成分b)」と言う)及び、場合により、c) 成分b)として定義されたものとは異なる実質的に水不溶性のポリマー、からなるポリマー組成物を製造することが有用であることが見いだされた。本発明は、その一態様では、変性澱粉及び成分b)を含む組成物に関する。この組成物は、それ自体で最終製品を

成物であって、

- a) 変性澱粉及び
- b) 部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれた、該製品の物理特性を改善する効果を示す量(以下、成分b)の「有効量」と言う場合もある)で含まれる少なくとも一種の化合物からなるポリマー組成物である。

このポリマー組成物は、

本明細書で成分b)として定義される化合物の定義に該当しない実質的に水不溶性の熱可塑性ポリマーである、少なくとも一種の成分c)をさらに含むことが好ましい。

本発明は、上記のポリマー組成物を含むが、その形態はそれらの各成分の粉末状混合物の形態、溶融体の形態又は凝固物の形態であってもよい。

成分b)は、ここに記載のように、澱粉と実質的に相溶性であり、かつ、澱粉と成分b)の組合せに対しての成分c)の相溶性を促進するように

選択される。

さらに本発明は、該ポリマー組成物を溶融又は固形の形態で製造する方法、該ポリマー組成物から成形品を製造する方法及び該組成物から製造されるさらなる成形品に関する。

本発明のポリマー組成物は、変性澱粉、成分b)ならびに、場合により、成分c)及び何らかの添加剤を混合することによって製造される。この混合物を密閉容器中にて高温に加熱して均質な溶融体を得て、その溶融体から成形品を形成することができる。

本発明のポリマー組成物を製造する代替方法は、変性されるべき状態にある澱粉を、密閉容器中で、澱粉を変性させて溶融体を形成させるに十分な時間をかけて高圧下、高温に加熱し；成分b)ならびに他のポリマー及び／又は添加剤を、そのような澱粉変性の前、途中あるいは後で添加し；均質な溶融体を得られるまでこの混合物の加熱を継続することからなる。成分b)ならびに、所望により、成分c)及び他の添加剤を澱粉と合

される。じゃがいも、とうもろこし、小麦又は米から得られる澱粉が好ましい。さらに、物理的に改質された澱粉、例えばゲル化又は調理された澱粉及び、酸価(pH)が変更されている、例えば酸価を約3〜約6にまで下げるために酸が添加されている澱粉をも含む。さらに含まれるものは、燐酸塩基と結合している、 Ca^{++} イオンもしくは Mg^{++} イオンなどの二価イオンが部分的又は完全に除去されている澱粉、あるいは、澱粉中に存在するイオンが同一の又は異なる一価もしくは多価のイオンによって部分的又は完全に置換されている澱粉、例えばじゃがいもの澱粉である。さらに、上記で引用の欧州特許出願第89810046.6号(公開第326,517号)に記載のように、予備押出しされた澱粉をも含む。

上述のように、例えば組成物の重量を基準として約5〜約40重量%の範囲の水分を有する澱粉は、密閉容器中で高温に加熱されると、酸化的熱分解に特有な吸熱変化の直前に、一定の狭い吸熱転移を受けるといことが見いだされた。この一

せ、この合せたものを溶融体にすることが好ましい。澱粉は、この混合の間に、完全に又は部分的に変性されるか、あるいは、溶融体形成の間に変性が起きる。

本発明はさらに、制御された水分、温度及び圧力の条件下、該ポリマー組成物を加工して熱可塑性溶融体とする方法であって、いかなる公知の方法、例えば射出成形、吹込(ブロー)成形、押出し成形、同時押出し成形、圧縮成形、真空成形、熱成形又は発泡である加工方法に関する。本明細書ではこれらの方法すべてをまとめて「成形」と言う。

ここで使用される用語「澱粉」は、実質的に化学的改質を受けていない澱粉、例えばアミロース及び／又はアミロペクチンを主成分とする、天然植物起源の炭水化物を含む。これらは種々の植物、例えばじゃがいも、米、タピオカ、とうもろこし、えんどう豆ならびに穀物類、例えばライ麦、オート麦及び小麦から抽出することができる。これらの源から得られる澱粉の混合物も考慮

定の吸熱転移は、示差定査熱分析(DSC)によって測定することができ、酸化的熱分解に特有な吸熱の直前の一定の比較的鋭いピークによってDSC図上で表される。このピークは、上述の一定の吸熱転移が完了するとただちに消失する。用語「澱粉」はまた、該一定の吸熱転移をすでに経ている、処理済みの澱粉をも含む。そのような澱粉は、欧州特許出願第89810046.6号(公開第326,517号)に記載されている。

現在では、澱粉の変性は、ここで開示した範囲の水の存在を必要とするが、本発明の組成物は、他の方法によって、例えば水を使用することなく製造された変性澱粉の使用をも考慮している。

そのような澱粉／水組成物の水分は、澱粉／水成分を基準として約5〜約40重量%、とりわけ約5〜約30重量%であることが好ましい。しかし、最終的に大気に暴露される際の平衡状態に近い水分を有するこの材料を加工するためには、澱粉／水成分を基準としての計算で10〜約22重量%、好ましくは約14〜約18重量%の水分を加工において

使用すべきであり、これが好ましい。

成分b)は、以下より詳細に定めるように、塩の形態のカルボキシル基を含有するポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれる化合物である。

このようなポリマー及びコポリマーはそれ自体公知であり、例えば「Encyclopaedia of Polymer Science and Technology」第14巻 (Interscience Publication 社、1971年) に記載されているように、反復単位の数が個々のポリマー及びコポリマーについて異なる一般式を有することができる。

塩の形態におけるそのようなポリマーは、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸又はこのような酸の混合物を重合させたのち、カルボキシル基の一部又は全部を塩にすることによって得られる。

成分b)のポリマー及びコポリマーは、さらなる官能基を含有しない。本明細書で使用される用

を共重合させたのち、これを塩にすることによって得られる他の単位を含有する。そのようなコポリマーは公知である。

好ましいものは、該酸類とエチレンとのコポリマー、例えば塩の形態におけるエチレン/アクリル酸・コポリマー又は、塩の形態におけるエチレン/メタクリル酸・コポリマーである。

本発明のポリマー及びコポリマーは、式：



(式中、Mは、一価もしくは多価の陽イオン、アンモニウム陽イオン (NH_4^+) 又は有機塩基陽イオンである)

で表されるカルボキシレート基を含有する。

金属陽イオンとしてのMは、好ましくはアルカリ陽イオン、好ましくはナトリウムイオンもしくはリチウムイオン；二価イオン、例えばマグネシウムイオンもしくは亜鉛イオン又は有機塩基陽イオン、例えば式：



[式中、Rは、アルキル ($C_1 \sim C_{10}$) 又は、さ

語「官能基」は、ヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシアリル、アリルカルボキシ、ハロ、ビロリジノ、アセタールなどのような、ポリマー鎖に結合していてもよい公知の極性基をすべて含む。

成分b)のコポリマーは、さらに、該酸類が、官能基を含有しない一種又はそれ以上の不飽和モノマーと共重合しているものである。用語「官能基を含有しない不飽和モノマー」には、例えば、エチレン、イソブチレン、プロピレンなどのアルケンがある。また、これは、本発明の範囲内ではベンゼン核は官能基と見なされないので、スチレンをも含む。

したがって、成分b)として有用である塩の形態におけるコポリマーは、塩の形態におけるカルボキシル基、さらには、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸と、エチレン、ブチレン、イソブチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン及び/又はスチレン等のモノマーあるいはこの種の他の公知のモノマーと

らなる $N^+R_1R_2R_3$ 残基を有するアルキレンであり、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに独立して、水素、アルキル ($C_1 \sim C_{10}$) である] で表されるものである。

該有機塩基陽イオンはまた、陽電荷を帯びたビリジン残基、カルバジル残基又はp-アミノフェニル残基であることもできる。

好ましくは、Mはナトリウム又は亜鉛であるが、その場合ポリマーは遊離カルボキシル基をも含有する。

カルボキシレート基を有するポリマー中のそのような反復単位は、下記の各式によって例示することができる。

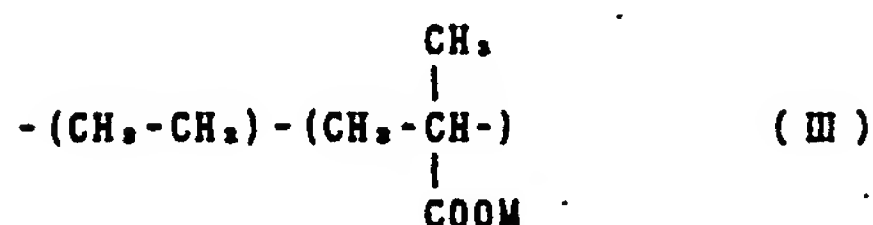
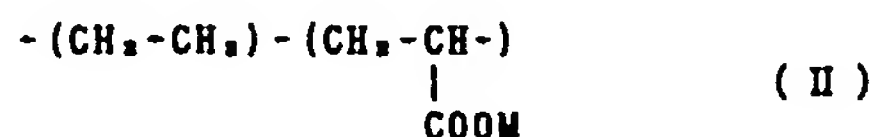


(式中、Rは、H、 CH_3 、 $-COOH$ 又は $-COOM$ であり、

R' は、H、 CH_3 、 $-CH_2-COOH$ 又は $-CH_2-COOM$ であ

り、
Mは、上で定めたとおりである)

好ましいコポリマーは、式(Ⅱ)及び(Ⅲ)で
例示されるような反復単位を含有するものであ
る。



コポリマー中のカルボキシル及びカルボキシ
レート含有モノマー成分の量は、コポリマーのタ
イプに依存する。該量は、分子中のモノマー成分
の総量を基準とした計算で、一般に3モル%~40
モル%、好ましくは3.5モル%~30モル%、もっ
とも好ましくは3.5モル%~20モル%であろう。

カルボキシレートを形成するためのカルボキシ
ル基の中和度は、30%~100%である。より好ま
しいものは、40%~90%の中和度である。

ン：ポリアクリロニトリル(PAN)；実質的に水不
溶性のポリアクリレート又はポリメタクリレー
ト；ポリアセタール；熱可塑性重合体、例えば
ポリアミド(PA)、ポリエステル、ポリウレタ
ン、ポリカーボネート、ポリ(アルキレンテレフ
タレート)；ポリアリールエーテル及び熱可塑性
ポリイミドならびに高分子量の実質的に水不溶性
又は結晶性のポリ(酸化アルキレン)、例えば酸
化エチレン及び酸化プロピレンのポリマー又はコ
ポリマーがある。

さらに含まれるものは、公知の実質的に水不溶
性の熱可塑性コポリマー、例えばアルキレン/
ビニルエステル・コポリマー、好ましくはエチレ
ン/酢酸ビニル・コポリマー(EVA)；エチレン/
ビニルアルコール・コポリマー(EVAL)；アルキ
レン/アクリレート又はメタクリレート・コポリ
マー、好ましくはエチレン/アクリル酸・コポリ
マー(EAA)；エチレン/エチルアクリレート・
コポリマー(EEA)；エチレン/メチルアクリレー
ト・コポリマー(EMA)；ABSコポリマー；スチ

上述したように、成分a)及びb)からなるポ
リマー組成物は、一種又はそれ以上の実質的に水
不溶性の疎水性ポリマー(成分c))及びさらな
る添加剤を任意に含有する。

成分c)は、実質的に水不溶性のポリマー又は
そのような実質的に水不溶性のポリマーの混合物
である。成分c)は、本発明の組成物から製造さ
れる製品の物理特性を改善する、例えばそれから
製造された最終製品の寸法安定性を増大する、あ
るいは、生分解性の程度を調整する効果を示す量
(ここでは、この量を成分c)の「有効量」と言
う場合がある)で含まれることが好ましい。

ここで使用される「実質的に水不溶性の熱可塑
性ポリマー」は、室温でポリマー100グラムあた
り10%未満、好ましくは5%未満、より好ましく
は2%未満の率で水を吸収するポリマーである。

実質的に水不溶性の熱可塑性物質の例には、
ポリオレフィン、例えばポリエチレン(PE)、
ポリイソブチレン、ポリプロピレン；ビニルポリ
マー、例えばポリ(酢酸ビニル)；ポリスチレ

レン/アクリロニトリル・コポリマー(SAN)；
アクリル酸エステル/アクリロニトリル・コポリ
マー；アクリルアミド/アクリロニトリル・コポ
リマー；アミドエーテル、アミドエステルのブ
ロックコポリマー；ウレタンエーテル、ウレタン
エステルのブロックコポリマーならびにそれら混
合物がある。

これらの中で好ましいものは、好ましくは約95
℃~約260℃、より好ましくは約95℃~約220℃、
もっとも好ましくは約95℃~約190℃の範囲に
セットされた加工温度で熔融体を形成するもので
ある。

さらに、好ましいものは、極性基、例えばエー
テル基、アミド基又はウレタン基を含むポリマー
である。そのようなポリマーには、エチレン、
プロピレン又はイソブチレンと、ビニル化合物と
のコポリマー、例えばエチレン/ビニルアルコー
ル・コポリマー(EVAL)、スチレン/アクリロニ
トリル・コポリマー(SAN)；アミドエーテル、
アミドエステルのブロックコポリマー；ウレタン

エーテル、ウレタンエステルブロックポリマー及びそれらの混合物がある。

このような実質的に水不溶性の熱可塑性ポリマーは、本明細書に記載されるような、いかなる所望の量で添加してもよい。

そのようなポリマーは、いかなる公知の形態で使用してもよい。それらの分子量もまた、当技術においては公知である。比較的低分子量のそのようなポリマー（オリゴマー）を使用することも可能である。具体的な分子量範囲の選択は、当業者には公知である最適化及び通常の実施手法の問題である。

本発明に従う組成物においては、二種の成分a)及びb)又は三種の成分a)、b)及びc)は加えると計表示100%となり、以下%で提示される成分の数値は、この計100%を表す。

変性澱粉：成分b)の比率は、約10：90～約99：1、好ましくは約30：70～約95：5の範囲である。もっとも好ましい比率は、約50：50～約90：10である。

を得ることができるであろう。

変性澱粉が水を含むならば、この変性澱粉成分の割合は、変性澱粉／水成分の量であり、すなわち水の重量を含むことになる。

澱粉を変性に先立ち以下に記する添加剤と混合し、連続法に有用である易流動性の粉末を得て、成分b)及びc)もしくは他の任意に添加される成分と混合する前に変性及び粒状化してもよい。添加される他の成分は、粒状化された変性澱粉と等しい粒径に粒状化されることが好ましい。

しかし、天然澱粉あるいは予備押出し及び／又は変性された、粒状もしくは粉末状澱粉を、粉末状もしくは粒状の添加剤及び／又はポリマー物質とともに、いかなる所望の混合形態又は順序で加工することも可能である。

したがって、成分a)、b)及びc)ならびに他の従来の添加剤は、標準的なミキサー中で混合させることが好ましい。そして、この混合物を押出し機に通し、他の製品への加工のための出発原料としても有用である成形品の形態としての粒

変性澱粉：成分b)とc)の計の比率は、1：99～99：1であることができる。しかしながら、変性澱粉が最終物質の特性に顕著な影響を及ぼすことが好ましい。したがって、変性澱粉は、全組成物の好ましくは少なくとも約20重量%、より好ましくは少なくとも約40重量%、もっとも好ましくは約60重量%～約90重量%の範囲で含まれる。すなわち、成分b)とc)の総量は、全組成物の好ましくは約80重量%以下、より好ましくは約60重量%以下、もっとも好ましくは約40重量%～約10重量%の量で含まれる。

成分b)は比較的極性の強い物質である。この物質は、本組成物中で成分c)と合さって機能する場合、極性が弱い成分c)とよりも、極性が強い成分c)とのほうがより容易に混合することができる。したがって、より極性の強い成分c)を用いると、より極性の弱い成分c)を用いる場合よりも少量の成分b)しか必要とされないであろう。熟練した当業者であれば、成分b)とc)の適切な比率を選択し、実質的に均質な溶融組成物

状物又はペレットを製造することができる。しかし、粒状化を避け、得られる溶融体を下流側の装置を用いることにより直接加工して、インフレーションフィルムを含むフィルム、シート、型材、管、細管、発泡体又は他の成形品を製造することが可能である。シートは熱成形に用いることができる。

充填剤、潤滑剤及び／又は可塑剤は変性前に澱粉に添加することが好ましい。一方、着色剤ならびに成分b)、c)及び前述した以外の添加剤は、変性の前、途中又は後で添加することができる。

実質的に変性された澱粉／水成分、すなわち粒状物は、澱粉／水成分の好ましくは約10～約22重量%、より好ましくは約12～約19重量%、もっとも好ましくは約14～約18重量%の水分を有する。

上述の水分は、全組成物中の澱粉／水成分の重量に対する水の割合を表し、添加された実質的に水不溶性の熱可塑性ポリマーの重量をも含むであろう全組成物自体の重量に対する水の割合を表す

ものではない。

澱粉を変性させ、そして／あるいは、本発明に従う新規なポリマー組成物の溶融体を形成させるためには、この組成物を、押出し機のスクリュウ・バレル中、変性及び溶融体形成をもたらすに十分な時間をかけて適当に加熱する。温度は、使用される澱粉の種により、好ましくは105℃～240℃、より好ましくは130℃～190℃の範囲である。この変性及び溶融体形成には、組成物を密閉容器中で加熱する。密閉容器は、典型的な密閉容器又は、射出成形装置又は押出し装置のスクリュウ・バレルにおいて生じるような非溶融質の原料物質の封止作用によって定められる容器であってもよい。この意味では、射出成形機又は押出し機のスクリュウ・バレルは、密閉容器であると理解されるべきである。密閉容器中で生じる圧力は、使用される温度での水の蒸気圧に相当するが、当然ながら、スクリュウ・バレル中で通常に起こるように、追加の圧力を加える、そして／あるいは、発生させてもよい。好ましい加圧及

澱粉の酸化的熱分解に特有な吸熱の直前の一定の比較的鋭いピークが消失したということを示すまで、十分に高い温度で十分に長い時間をかけて加熱する。

溶融体が形成される際の最小圧力は、該温度で生じる水蒸気圧に相当する。この方法を上記で説明のような密閉容器中で、すなわち、押出し又は成形工程において生じ、 $0 \sim 150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、好ましくは $0 \sim 75 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、とりわけ $0 \sim 50 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ であることがそれ自体公知である圧力の範囲で実施する。

押出しによって成形品を形成する場合、圧力は上述のとおりであることが好ましい。本発明に従う溶融体を例えば射出成形するならば、射出成形に通常使用される射出圧力は、例えば $300 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \sim 3,000 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、好ましくは $700 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \sim 2,200 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の範囲である。

したがって、本発明は、

1) 澱粉と、部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を

び／又は発生圧は、押出しにおいて生じる圧力の範囲内であり、それ自体、例えば $5 \sim 150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、好ましくは $5 \sim 75 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、とりわけ $5 \sim 50 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ であることが公知である。こうして得られた組成物が変性澱粉のみからなるのならば、これを、選択した混合及び加工の手法に従ってさらなる成分と混合しうる状態に粒状化し、変性澱粉／ポリマー出発原料からなる粒状混合物を得て、これをスクリュウ・バレルに供給することができる。

しかし、スクリュウ・バレル中で得られる溶融体は、必要な成分すべてをすでに含んでいるならば、射出成形によって適切な型へと直接成形する、すなわち最終製品へと直接さらなる加工を施すことができる。

スクリュウ内で上述のようにして得られる粒状混合物を、一般に約80℃～約240℃、好ましくは約120℃～約220℃、より好ましくは約130℃～約190℃の範囲の温度に加熱する。好ましくは、そのような混合物を、吸熱転移分析(DSC)が、

含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物とからなる混合物を得て；

2) 該混合物を、密閉容器中で十分な温度及び圧力下、該澱粉の変性を生じさせて溶融体を形成させるに十分に長い時間にわたって加熱することからなる方法によって形成される、熱可塑性変性澱粉の実質的に均質な溶融体を提供する。

本発明はまた、

1) 澱粉と、部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(成分b))とからなる混合物を得て；

2) 該混合物を、密閉容器中で十分な温度及び圧力下、該澱粉の変性を生じさせて実質的に均質な溶融体を形成させるに十分に長い時間にわたって加熱し；

3) 該溶融体を成形品へと形成し；

4) 該成形品を冷却して相当な寸法安定性を有す

る熱可塑性製品とすることからなる方法によって形成される、相当な寸法安定性を有する熱可塑性変性澱粉製品を提供する。

上述の両方法のステップ1)によって得られる混合物は、本明細書に記載のように、成分c)及び添加剤をさらに含んでもよい。

多様な親水性ポリマーを添加剤として用いることができる。これらは、水溶性ポリマー及び水膨潤性ポリマーを含む。そのようなものとして、動物性ゼラチン、植物性ゼラチン、各種蛋白、例えばひまわり蛋白、大豆蛋白、綿実蛋白、落花生蛋白、あぶらな蛋白、アクリル化蛋白；水溶性多糖類、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース及びヒドロキシアルキルアルキルセルロース、例えばメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、セルロースエステル及びヒドロキシアルキル

これらの混合物がある。

充填剤の例には、全成分の総重量を基準として約0.02～約50重量%、好ましくは約0.20～約20重量%の濃度で含まれる無機充填剤、例えばマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタンなどの酸化物がある。

潤滑剤の例としては、全組成物の重量を基準として約0.1～約5重量%、好ましくは約0.1～約3重量%の濃度で含めることができるアルミニウム、カルシウム、マグネシウム及び錫のステアリン酸塩ならびにタルク、シリコンなどがある。

可塑剤の例には、全成分の総重量を基準として約0.5～約15重量%、好ましくは約0.5～約5重量%の濃度で添加される、低分子のポリ(酸化アルキレン)、例えばポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(エチレン-プロピレングリコール)；低分子量の有機可塑剤、例えばグリセロール、ペンタエリトリット、グリセロールモノアセテート、グリセロールジアセテートもしくはグリセロールトリア

セルロースエステル、例えばセルロースアセチルフタレート(CAP)、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート(HPMCP)；澱粉から得られる同様な公知のポリマー；水溶性又は水膨潤性の合成ポリマー、例えばポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、セラックならびに他の同様なポリマーがある。

好ましいものは合成ポリマーであり、もっとも好ましいものは、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコールである。

そのような親水性ポリマーは、澱粉/水成分を基準として約50重量%まで、好ましくは約30重量%まで、もっとも好ましくは約5重量%～約20重量%で、任意に添加することができる。何らかの親水性ポリマーを添加する場合には、組成物中の水の適量を決定する際に、澱粉とともにその質量を考慮すべきである。

他の有用な添加剤には、例えば補助剤、充填剤、潤滑剤、離型剤、可塑剤、発泡剤、安定剤、着色剤、顔料、増量剤、改質剤、流動加速剤及び

セテート；プロピレングリコール、ソルビトール、ジエチルスルホコハク酸ナトリウムなどがある。着色剤の例には、公知のアゾ染料、有機もしくは無機の顔料又は天然着色剤がある。無機顔料が好ましく、例えば鉄又はチタンの酸化物があり、それ自体公知であるこれらの酸化物は、全成分の重量を基準として約0.001～約10重量%、好ましくは約0.5～約3重量%の濃度で添加される。

澱粉物質の流動特性を改善するための化合物、例えば水素化された形態であることが好ましい動物性又は植物性の脂肪、とりわけ室温で固形であるものを、さらに添加してもよい。

これらの脂肪は、50℃以上の融点を有することが好ましい。好ましいものは、C₁₂-、C₁₄-、C₁₆-及びC₁₈-脂肪酸のトリグリセリドである。

これらの脂肪は、増量剤又は可塑剤を加えることなく、単独で添加することができる。

これらの脂肪は、単独で、あるいは、モノグリ

セリド及び／又はジグリセリドあるいはホスファチド、とりわけレシチンとともに好都合に添加することができる。モノグリセリド及びジグリセリドは、上述の種の脂肪：すなわちC₁₂-、C₁₄-、C₁₆-及びC₁₈-脂肪酸から誘導することが好ましい。

使用される脂肪、モノグリセリド、ジグリセリド及び／又はレシチンの総量は、澱粉と添加される親水性ポリマーの総重量の約5重量%まで、好ましくは約0.5～約2重量%の範囲である。

この物質は、酸化防止剤などの安定剤、例えばチオビスフェノール、アルキリデンビスフェノール、第2級芳香族アミン；光安定剤、例えば紫外線吸収剤、紫外線消光剤；ヒドロペルオキシド分解剤；遊離基掃去剤；微生物に対する安定剤をさらに含んでいてもよい。

本発明の組成物は、密閉容器中で、すなわち水分及び圧力が制御された条件で加熱されると、熱可塑性溶融体を形成する。そのような溶融体を、例えば射出成形、吹込成形、押出し及び同時押出

使用してもよく、活性成分、例えば医薬品及び／又は農薬として活性な化合物、例えば殺虫剤と混合し、これらの成分を後で放出して適用するために使用してもよい。得られる押出し物質を粒状化又は加工して微粉末にすることができる。

下記の各実施例は、本発明をより詳細に説明及び例示するためのものであるが、各請求項によって定められるその範囲を限定すべきものではない。

実施例 1

(a) 水分15.1%を含むじゃがいも澱粉9.500gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8528としてDu Pont社から販売の、エチレン90重量%及びメタクリル酸10重量%を含むエチレン／メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩（成分b）425g、Boeson VPとしてBoehringer Ingelheim社から販売の水素化脂肪（潤滑・離型剤）80.75gならびに、Metarin PとしてLucas Meyer社から販売の溶融体流動加速剤（レシチン）40.37gを攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は14.3%であっ

し（棒、管及びフィルム押出し）、圧縮成形、発泡のための従来の装置を用いることにより、従来の熱可塑性物質と同様に加工して公知の製品を製造することができる。製品には、ビン、シート、フィルム、包装材料、管、棒、積層フィルム、袋、バッグ、医薬用カプセル、顆粒、粉末又は発泡体がある。

例えば、これらの組成物を用い、周知の方法によって低密度包装材料（例：発泡体）を製造することができる。所望により、従来の発泡剤を用いてもよいし、あるいは、一定の組成物については水自体が発泡剤として作用することができる。組成及び加工条件を変化させることによって、連続気泡の発泡体及び独立気泡の発泡体を望みどおりに製造することができる。本組成物から製造されたこれらの発泡体は、本発明に従う成分b)及びc)を含有していない澱粉から製造された発泡体と比較して改善された特性（例：寸法安定性、耐湿性など）を示すであろう。

これらの組成物は、活性物質の担体物質としてた。

(b) (a)の下で製造された混合物10.000gを、ホッパーを介して、Werner & Pfleiderer社製の連動回転ダブルスクリー型押出し機（Continua 37型）に供給した。

バレルの4区分の温度分布は、20℃-180℃-180℃-80℃であった。

混合物の生産率を8 kg/hr（スクリー速度は200rpm）として押出しを実施した。水を注入口から2.1kg/hrの流量で添加した。押出しの間のこの物質の水分は32%であった。押出し機の最後の区分で、500 mbarに減圧して水の一部を水蒸気として除去した。

この粒状物の水分は室温での平衡後で16.9%であると測定された。

(c) (b)の下で得られた予備ブレンドされた混合物の粒状物（H₂O含有率：16.9%）を、ホッパーを介して、射出成形機Arburg 329-210-750に供給し、引張り試験用の試料を製造した。バレルの温度分布は、90℃-175℃-175℃-175℃で

あった。

射出重量は7.9g、滞留時間は450秒、射出圧力は2.090 パール、背圧は80パール、そしてスクリー速度は180rpmであった。

このようにして製造された引張り試験用試料を、任意の標準条件として、耐候試験キャビネット中、50% R.H. で5日間かけて状態調整した。

この試験用試料は標準DIN形状(DIN 第53455号)を有していた。

(d) 状態調整された引張り試験用試料をZwick引張り試験装置上でその応力／ひずみ挙動について試験した。

毎分10mmの伸び率を用いて試料を室温で測定した。結果を表1に示し、成分b)及びc)を含めずに同様な方法で加工した同一の澱粉から得られた引張り試験用試料についての結果と比較した。

表1

	破断ひずみ (%)	破断エネルギー (kJ/m ²)
ブレンドなし澱粉	22	325
実施例1	27	365
3	29	340
4	57	410
5	62	315
6	63	330
7	28	380
8	24	310
9	69	485
10	250	900
11	48	575
12	80	490

実施例2

各成分の比率を表2に示すように変更した以外は、実施例1を同様に繰り返した。比較のため、実施例1をブレンドNo.1として示す。

表2

ブレンドNo.	澱粉 : 成分b) + c) (重量比)	成分b) : 成分c) (重量比)
2	50 : 50	100 : 0
3	60 : 40	99 : 1
4	70 : 30	50 : 1
5	80 : 20	20 : 1
実施例1	91.5 : 8.5	10 : 1
6	90 : 10	1 : 1
7	94 : 6	1 : 10
8	98 : 2	1 : 50
9	99 : 1	1 : 99

射出成形されたポリマーは、ブレンドなし澱粉のポリマーよりも靱性かつ湿り空気に対して抵抗性であった。屈曲時の破断に対する抵抗として測定される靱性は、ブレンド9からブレンド2へと、エチレン／メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩(Surlyn 8528)の含有量の合計での増加に伴いながら増大した。湿り雰囲気中での軟化に対する抵抗は、ブレンドなしの澱粉と比較して、

すべての場合において改善されているが、ブレンド1、4、5及び6の抵抗がとりわけ良好であった。これらの結果は、予想外の組合せが性能における改良をもたらすことを示している。

実施例3

(a) 水分15%を含むじゃがいも澱粉8.900gを高速ミキサーに入れ、Surlyn 8528としてDu Pont社から販売の、エチレン90重量%及びメタクリル酸10重量%を含むエチレン／メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩(成分b)) 765g、Escorene UL02020としてExxon社から販売の、エチレン80モル%及び酢酸ビニル20モル%を含むエチレン／酢酸ビニル・コポリマー(成分c)) 85g、Lupolen 2410 TとしてBASF社から販売のポリエチレン(成分c)) 85g、Boeson VPとしてBoehringerIngelheim社から販売の水素化脂肪(潤滑・離型剤) 75.7gならびに、Metarin PとしてLucas Meyer社から販売の溶融体流動加速剤(レシチン) 37.8gを攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は13%であった。

(b) (a) の下で製造された混合物10.000gを、ホッパーを介して、Werner & Pfleiderer 社製の連動回転ダブルスクリー型押出し機 (Continua 37型) に供給した。

バレルの4区分の温度分布は、20℃-180℃-180℃-80℃であった。

混合物の生産率を8.7kg/hr (スクリー速度は200rpm) として押出しを実施した。水を注入口から2.1kg/hrの流量で添加した。押出しの間のこの物質の水分は31%であった。押出し機の最後の区分で、400 mbarに減圧して水の一部を水蒸気として除去した。

この粒状物の水分は室温での平衡後で16.9%であると測定された。

(c) (b) の下で得られた予備ブレンドされた混合物の粒状物 (H₂O 含有率: 16.9%) を、ホッパーを介して、射出成形機Arburg 329-210-750に供給し、引張り試験用の試料を製造した。バレルの温度分布は、90℃-165℃-165℃-165℃であった。

Metarin P 21.3g を攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は7.4%であった。

(b) (a) の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、実施例1に記載のものと同一連動回転ダブルスクリー型押出し機に供給した。以下の温度分布: 20℃-220℃-220℃-80℃で混合物の押出しを実施した。押出し実験にあたっての他のパラメーターは次のとおりであった。

生産率: 8 kg/hr

スクリー速度: 200rpm

水添加率: 2.1kg/hr

減圧 (最終区分): 70mbar

押出しの間の水分: 26.7%

この粒状物の水分は室温での平衡後で17.1%であると測定された。

(c) (b) の下で得られた粒状物を、実施例1の(c)に記載のものと同一射出成形機を用いて加工した。バレルの温度分布は、90℃-175℃-175℃-175℃であった。加工にあたっての他のパラ

射出重量は7.6g、滞留時間は450秒、射出圧力は2.100バール、背圧は80バール、そしてスクリー速度は180rpmであった。

このようにして製造された引張り試験用試料を、任意の標準条件として、耐候試験キャビネット中、50% R.H.で5日間かけて状態調整した。

この試験用試料は標準DIN形状 (DIN 第53455号) を有していた。

(d) 状態調整された引張り試験用試料を、実施例1に記載のように、Zwick 引張り試験装置上でその応力/ひずみ挙動について試験した。結果を表1に示す。

実施例4

(a) 水分15%を含むじゃがいも澱粉5.000gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8528 としてDu Pont社から販売の、エチレン90重量%及びメタクリル酸10重量%を含むエチレン/メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩 (成分b)) 4.250g、水素化脂肪 (潤滑・離型剤) であるBoeson VP 42.5g ならびに、溶融体流動加速剤 (レシチン) である

メーターは次のとおりであった。

射出重量: 6.4g

滞留時間: 450秒

射出圧力: 1.100バール

背圧: 80バール

スクリー速度: 180rpm

このようにして製造された引張り試験用試料を状態調整し、実施例1の(d)に記載のように、Zwick 引張り試験装置上で試験した。

結果を表1に示す。

実施例5

(a) 水分15.2%を含むじゃがいも澱粉4.000gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8528 としてDu Pont社から販売の、エチレン90重量%及びメタクリル酸10重量%を含むエチレン/メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩 (成分b)) 1.700g、Escorene UL02020としてExxon社から販売の、エチレン80モル%及び酢酸ビニル20モル%を含むエチレン/酢酸ビニル・コポリマー (成分c)) 2.550g、Lupolen 2410T としてBASF社から販売の

ポリエチレン（成分c））850g、水素化脂肪（潤滑・離型剤）であるBoeson VP 34g ならびに、溶融体流動加速剤（レシチン）であるMetarin P 17g を攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は5.3 %であった。

(b) (a) の下で製造された混合物8.000gを、ホッパーを介して、実施例1に記載のものと同じ連動回転ダブルスクリュウ型押出し機に供給した。

以下の加工時のパラメーターで混合物の押し出しを実施した。

温度分布：20℃ - 180℃ - 180℃ - 80℃

生産率：8.4kg/hr

スクリュウ速度：200rpm

水添加率：2.1kg/hr

減圧（最終区分）：450mbar

押し出しの間の水分：25%

この粒状物の水分は室温での平衡後で13.9%であった。標準のミキサー中で攪拌しながら水を噴霧することにより、この粒状物の水分を17%にま

素化脂肪（潤滑・離型剤）であるBoeson VP 34g ならびに、溶融体流動加速剤（レシチン）であるMetarin P 17g を攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は5 %であった。

(b) (a) の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、実施例1に記載のものと同じ連動回転ダブルスクリュウ型押出し機に供給した。

以下の加工時のパラメーターで混合物の押し出しを実施した。

温度分布：20℃ - 180℃ - 180℃ - 80℃

生産率：8.3kg/hr

スクリュウ速度：200rpm

水添加率：2.5kg/hr

減圧（最終区分）：300mbar

押し出しの間の水分：27.6%

この粒状物の水分は室温での平衡後で16.4%であった。

(c) (b) 下で得られた粒状物を、実施例1の(c)に記載のものと同じ射出成形機を用いて加工

で調整した。

(c) (b) の粒状物を、実施例1のものと同じ射出成形機を用いて加工した。加工時のパラメーターは次のとおりであった。

温度分布：90℃ - 175℃ - 175℃ - 175℃

射出重量：6g

滞留時間：450秒

射出圧力：825 パール

背圧：80パール

スクリュウ速度：180rpm

このようにして製造された引張り試験用試料を状態調整し、実施例1の(d)に記載のZwick 引張り試験装置上で試験した。

結果を表1に示す。

実施例6

(a) 水分15.1%を含むじゃがいも澱粉4.000gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8528 としてDu Pont社から販売の、エチレン90重量%及びメタクリル酸10重量%を含むエチレン/メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩（成分b））5.100g、水

した。加工時のパラメーターは次のとおりであった。

温度分布：90℃ - 175℃ - 175℃ - 175℃

射出重量：6g

滞留時間：450秒

射出圧力：1.100 パール

背圧：80パール

スクリュウ速度：180rpm

このようにして製造された引張り試験用試料を状態調整し、実施例1の(d)に記載のZwick 引張り試験装置上で試験した。

結果を表1に示す。

実施例7

(a) 水分15.1%を含むじゃがいも澱粉9.000gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8940 としてDu Pont社から販売の、エチレン85重量%及びメタクリル酸15重量%を含むエチレン/メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩（成分b））850g、水素化脂肪（潤滑・離型剤）であるBoeson VP 76.5g ならびに、溶融体流動加速剤（レシチン）である

Metarin P 38.3g を攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は12.9%であった。

(b) (a) の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、実施例1に記載のものと同一運動回転ダブルスクリー型押し機に供給した。

以下の加工時のパラメーターで混合物の押し出しを実施した。

温度分布：20℃-80℃-80℃-80℃

生産率：8.6kg/hr

スクリー速度：200rpm

水添加率：2.1kg/hr

減圧（最終区分）：30mbar

押し出しの間の水分：31%

この粒状物の水分は室温での平衡後で15.6%であった。標準のミキサー中で攪拌しながら水を噴霧することにより、この粒状物の水分を17%にまで調整した。

(c) (b) の下で得られた粒状物を、実施例1の(c) に記載のものと同一射出成形機を用いて加工

87~89モル%を含むビニルアルコール/酢酸ビニル・コポリマー（成分c））85g、Degalan G-6としてDegussa社から販売のポリメチル（メタクリレート）（成分c））85g、水素化脂肪（潤滑・離型剤）であるBoeson VP 75.7gならびに、溶融体流動加速剤（レシチン）であるMetarin P 37.8gを攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は13.3%であった。

(b) (a) の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、実施例1に記載のものと同一運動回転ダブルスクリー型押し機に供給した。

以下の加工時のパラメーターで混合物の押し出しを実施した。

温度分布：20℃-80℃-180℃-150℃

生産率：9.3kg/hr

スクリー速度：200rpm

水添加率：4.1kg/hr

減圧（最終区分）：40mbar

押し出しの間の水分：42.7%

した。加工時のパラメーターは次のとおりであった。

温度分布：90℃-165℃-165℃-165℃

射出重量：7.9g

滞留時間：450秒

射出圧力：2,020 パール

背圧：80パール

スクリー速度：180rpm

このようにして製造された引張り試験用試料を状態調整し、実施例1の(d) に記載のZwick 引張り試験装置上で試験した。

結果を表1に示す。

実施例8

(a) 水分15.0%を含むじゃがいも澱粉8.900gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8940としてDu Pont社から販売の、エチレン85重量%及びメタクリル酸15重量%を含むエチレン/メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩（成分b））765g、Airvol 540SとしてAir Products社から販売の、酢酸ビニル11~13モル%及びビニルアルコール

この粒状物の水分は室温での平衡後で13.5%であった。

(c) (b) の下で得られた粒状物を、実施例1の(c) に記載のものと同一射出成形機を用いて加工した。加工時のパラメーターは次のとおりであった。

温度分布：90℃-175℃-175℃-175℃

射出重量：7.8g

滞留時間：450秒

射出圧力：1,830 パール

背圧：80パール

スクリー速度：180rpm

このようにして製造された引張り試験用試料を状態調整し、実施例1の(d) に記載のZwick 引張り試験装置上で試験した。

結果を表1に示す。

実施例9

(a) 水分15.0%を含むじゃがいも澱粉3.000gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8940としてDu Pont社から販売の、エチレン85重量%及びメタク

リル酸15重量%を含むエチレン/メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩(成分b)) 5.950g、水素化脂肪(潤滑・離型剤)であるBoeson VP 25.5g ならびに、溶融体流動加速剤(レシチン)であるMetarin P 12.8g を攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は8.4 %であった。

(b) (a) の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、実施例1に記載のものと同一運動回転ダブルスクリー型押し機に供給した。

以下の加工時のパラメーターで混合物の押し出しを実施した。

温度分布：20℃-80℃-100℃-80℃

生産率：7.9kg/hr

スクリー速度：200rpm

水添加率：1.1kg/hr

減圧(最終区分)：25mbar

押し出しの間の水分：19.5%

従来のミキサー中で攪拌しながら水を噴霧することにより、この粒状物の水分を15.8%から17%

によって製造した、エチレン80重量%及びアクリル酸20重量%を含むエチレン/アクリル酸・コポリマーナトリウム塩(成分b)) 765g、Pebax Ma-4011 としてAtochem 社から販売の熱可塑性ポリアミド弾性体5.950g、Boeson VP としてBoehringer Ingelheim社から販売の水素化脂肪(潤滑・離型剤) 18g ならびに、Metarin P としてLucas Meyer 社から販売の溶融体流動加速剤(レシチン) 9 g を攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は6.5 %であった。

(b) (a) の下で製造された混合物8.000gを、ホッパーを介して、Werner & Pfleiderer 社製の運動回転ダブルスクリー型押し機(Continua 37型)に供給した。

バレルの4区分の温度分布は、20℃-80℃-240℃-180℃であった。

混合物の生産率を8 kg/hr (スクリー速度は200rpm) として押し出しを実施した。水を注入口から1.8kg/hrの流量で添加した。押し出しの間のこの物質の水分は23.3%であった。押し出し機の最後の

に調整した。

(c) (b) の下で得られた粒状物を、実施例1の(c) に記載のものと同一射出成形機を用いて加工した。加工時のパラメーターは次のとおりであった。

温度分布：90℃-165℃-165℃-165℃

射出重量：6 g

滞留時間：450 秒

射出圧力：1.100 バール

背圧：80バール

スクリー速度：180rpm

このようにして製造された引張り試験用試料を状態調整し、実施例1の(d) に記載のZwick 引張り試験装置上で試験した。

結果を表1に示す。

実施例10

(a) 水分15%を含むじゃがいも澱粉2.100gを高速ミキサーに入れ、溶融状のエチレン/アクリル酸・コポリマーであるDow Chemical社のPrimacor 5980を水酸化ナトリウム溶液で中和することに

区分で、500 mbarに減圧して水の一部を水蒸気として除去した。

この粒状物の水分は室温での平衡後で7%であると測定された。従来のミキサー中で攪拌しながら水を噴霧することにより、この粒状物の水分を17%にまで調整した。

(c) (b) の下で得られた予備ブレンドされた混合物の粒状物(H₂O含有率：17%)を、ホッパーを介して、射出成形機Arburg 329-210-750に供給し、引張り試験用の試料を製造した。バレルの温度分布は、90℃-165℃-165℃-165℃であった。

射出重量は6.7g、滞留時間は450 秒、射出圧力は460 バール、背圧は80バール、そしてスクリー速度は180rpmであった。

このようにして製造された引張り試験用試料を、任意の標準条件として、耐候試験キャビネット中、50% R.H.で5日間かけて状態調整した。

この試験用試料は標準DIN形状(DIN 第53455号)を有していた。

(d) 状態調整された引張り試験用試料を、実施例1に記載のように、Zwick 引張り試験装置上でその応力／ひずみ挙動について試験した。

結果を表1に示す。

実施例11

(a) 水分15.1%を含むじゃがいも澱粉8.900gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8660 としてDu Pont社から販売の、エチレン90重量%及びメタクリル酸10重量%を含むエチレン／メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩（成分b））3.022g、水素化脂肪（潤滑・離型剤）であるBoeson VP 75.65gならびに、溶融体流動加速剤（レシチン）であるMetarin P 37.82gを攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は11.2%であった。

(b) (a) の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、Leistritz 社の連動回転ダブルスクリー型押し機（LSM 34GL型）に供給した。以下の温度分布：25℃－90℃－150℃－120℃－95℃－90℃で混合物の押し出しを実施した。押し出し実験にあたっての他のパラメーターは次のと

実施例1の(d)に記載のように、Zwick 引張り試験装置上で試験した。

結果を表1に示す。

実施例12

(a) 水分15%を含むじゃがいも澱粉8.900gを高速ミキサーに入れ、Surllyn 8660 としてDu Pont社から販売の、エチレン90重量%及びメタクリル酸10重量%を含むエチレン／メタクリル酸・コポリマーナトリウム塩（成分b））6.044g、水素化脂肪（潤滑・離型剤）であるBoeson VP 75.65gならびに、溶融体流動加速剤（レシチン）であるMetarin P 37.82gを攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は8.9%であった。

(b) (a) の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、実施例11に記載のものと同一連動回転ダブルスクリー型押し機に供給した。

以下の加工時のパラメーターで混合物の押し出しを実施した。

温度分布：25℃－90℃－150℃－170℃－

おりであった。

生産率：11.5kg/hr

スクリー速度：120rpm

水添加率：4.6kg/hr

減圧（最終区分）：200mbar

押し出しの間の水分：39.2%

この粒状物の水分は室温での平衡後で17.3%であると測定された。

(c) (b) の下で得られた粒状物を、射出成形機Kloeckner Ferromatic FM 60を用いて加工した。バレルの温度分布は、90℃－155℃－155℃－155℃であった。加工にあたっての他のパラメーターは次のとおりであった。

射出重量：20g

滞留時間：450 秒

射出圧力：767 バール

背圧：80バール

スクリー速度：180rpm

この引張り試験用試料は、標準ISO 形状（ISO R527号）を有していた。この試料を状態調整し、

120℃－95℃－90℃

生産率：11.5kg/hr

スクリー速度：120rpm

水添加率：4.6kg/hr

減圧（最終区分）：200mbar

押し出しの間の水分：37.6%

この粒状物の水分は室温での平衡後で17.4%であった。

(c) (b) の粒状物を、実施例11のものと同一射出成形機を用いて加工した。加工時のパラメーターは次のとおりであった。

温度分布：90℃－155℃－155℃－155℃

射出重量：20g

滞留時間：450 秒

射出圧力：441 バール

背圧：80バール

スクリー速度：180rpm

このようにして製造された引張り試験用試料（ISO 形状：R527号）を状態調整し、実施例1の(d)に記載のZwick 引張り試験装置上で試験し

た。

結果を表1に示す。

実施例13

ステップ(a)の混合物にBASF社のポリエチレン、Lupolen 2410T 302gを添加して、実施例11と同様に繰り返した。射出成形されたポリマーは、屈曲時の破断に対する抵抗としての判定では、ブレンドなし澱粉のポリマーよりも靱性であった。

実施例14

(a) 水分15.1%を含むじゃがいも澱粉8.900gを高速ミキサーに入れ、溶融状のエチレン/アクリル酸・コポリマーであるDow Chemical社のPrimacor 5980を水酸化ナトリウム溶液で中和することによって製造した、エチレン80重量%及びアクリル酸20重量%を含むエチレン/アクリル酸・コポリマーナトリウム塩(成分b)) 510g、Vestamid L-1700としてHuels Chemie社から販売のナイロン12(成分c)) 510g、水素化脂肪(潤滑・離型剤)であるBoeson VP 75.65gならびに、溶融体流動加速剤(レシチン)であるMetarin P

した。加工時のパラメーターは次のとおりであった。

温度分布：90℃-175℃-175℃-175℃

射出重量：8g

滞留時間：450秒

射出圧力：2.220バール

背圧：80バール

スクリー速度：180rpm

相当する射出成形されたポリマーブレンドは、屈曲時の破断に対する抵抗としての判定では、ブレンドなし澱粉のポリマーよりも靱性であった。

実施例15

(a) 水分15.1%を含むじゃがいも澱粉8.000gを高速ミキサーに入れ、溶融状のPrimacor 5980(エチレン80重量%、アクリル酸20重量%)を水酸化ナトリウム溶液で中和することによって製造した、エチレン/アクリル酸・コポリマーナトリウム塩(成分b)) 765g、Airvol 540SとしてAir Products社から販売のビニアルコール/酢酸ビニル(ビニアルコール87~89モル%、酢酸

37.82gを攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は13.4%であった。

(b) (a)の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、実施例1に記載のものと同一運動回転ダブルスクリー型押し機に供給した。

以下の加工時のパラメーターで混合物の押し出しを実施した。

温度分布：20℃-80℃-190℃-190℃

生産率：9.1kg/hr

スクリー速度：200rpm

水添加率：2.9kg/hr

減圧(最終区分)：40mbar

押し出しの間の水分：37.6%

この粒状物の水分は室温での平衡後で9.9%であった。標準のミキサー中で攪拌しながら水を噴霧することにより、この粒状物の水分を17%にまで調整した。

(c) (b)の下で得られた粒状物を、実施例1の(c)に記載のものと同一射出成形機を用いて加工

ビニル11~13モル%)コポリマー(成分c)) 425g、Degalan G-6としてDegussa社から販売のポリ(メチルメタクリレート)(成分c)) 425g、水素化脂肪(潤滑・離型剤)であるBoeson VP 68g及び、溶融体流動加速剤(レシチン)であるMetarin P 34gを攪拌しながら添加した。最終混合物の水分は12.4%であった。

(b) (a)の下で製造された混合物9.000gを、ホッパーを介して、実施例1に記載のものと同一運動回転ダブルスクリー型押し機に供給した。

以下の加工時のパラメーターで混合物の押し出しを実施した。

温度分布：20℃-80℃-180℃-150℃

生産率：9.3kg/hr

スクリー速度：200rpm

水添加率：4.1kg/hr

減圧(最終区分)：40mbar

押し出しの間の水分：42.1%

この粒状物の水分は室温での平衡後で13.5%で

あった。標準のミキサー中で水を噴霧することにより、この粒状物の水分を17%にまで調整した。

(c) (b) の下で得られた粒状物を、実施例1の(c)に記載のものと同じ射出成形機を用いて加工した。加工時のパラメーターは次のとおりであった。

温度分布：90℃ - 175℃ - 175℃ - 175℃

射出重量：7.8g

滞留時間：450 秒

射出圧力：1.850 パール

背圧：80パール

スクリー速度：180rpm

相当する射出成形されたポリマーブレンドは、屈曲時の破断に対する抵抗としての判定では、ブレンドなし澱粉のポリマーよりも靱性であった。

実施例16

ポリエチレン（成分b））であるLupolen 2410Tの代りに、BASF社から販売のポリスチレン、Polystyrol 144-C 425gを用いて、実施例13を繰り返した。

実施例19

実施例2～17の各射出成形操作の間、発泡体を形成する用途を例示するための実験を行った。実施例1のステップ(a)、(b)及び(c)に記載のようにして溶融物質を得て、これを、各場合につき、密閉型中に射出成形するのではなく、外気中に押し出した（ステップ(c)）。各場合において、その物質を包装用の荒充填材として有用である発泡押し出し物へと転換した。

実施例20

実施例1からの粒状物とポリスチレンとを30：70の重量部の比率で混合し、実施例19に従って処理した。得られた発泡押し出し物は、構造用フォームをはじめとする多様な用途に適當である、非常に微細かつ均一な気泡構造を有していた。

相当する射出成形されたポリマーブレンドは、屈曲時の破断に対する抵抗としての判定では、ブレンドなし澱粉のポリマーよりも靱性であった。

実施例17

(i) ジャがいも澱粉（H₂O含有率：15%）を8.000gに増量し、(ii)熱可塑性ポリアミド弾性体（成分c））であるPebax Ma-4011の代りに、Dow Chemical社の熱可塑性ポリウレタン弾性体、Pellethane 2103-80-Ae 1.360gを用いた以外は、実施例10を同様に繰り返した。

相当する射出成形されたポリマーブレンドは、屈曲時の破断に対する抵抗としての判定では、ブレンドなし澱粉のポリマーよりも靱性であった。

実施例18

水分を22%に調整し、カッターをダイ前面から取り外したことを除き、実施例1のステップ(a)及び(b)を繰り返した。過剰な水の蒸発の結果として発泡した、連続する押し出し物を得た。この発泡体を30～40mmの長さに裁断すると、荒充填用の包装絶縁材料として有用なものが得られた。

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

C 08 L	23/08	LCA	7107-4 J
	25/08	LDQ	7445-4 J
	55/02	LMD	7142-4 J
	69/00	LPN	6609-4 J
	71/12	LQP	6917-4 J
	75/04	NGL	7602-4 J
	77/00	LQR	7038-4 J
	79/08	LRC	8830-4 J
	101/00	LSY	6917-4 J

優先権主張 ②1989年12月8日③米国(U S)④447730

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平成 2 年特許願第 184403 号 (特開平 3-70753 号, 平成 3 年 3 月 26 日 発行 公開特許公報 3-708 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号
C08L 3/02	LAV	6770-4J
C08B 30/12		7624-4C
C08J 3/20	CER	Z-7918-4F
C08L 23/08	LCA	7107-4J
25/08	LDQ	9166-4J
55/02	LMD	7142-4J
69/00	LPN	8416-4J
71/12	LQP	9167-4J
75/04	NGL	7602-4J
77/00	LQR	9053-4J
79/08	LRC	8830-4J
101/00	LSY	7167-4J

I 特許請求の範囲の欄

別紙のとおり訂正する。

II 発明の詳細な説明の欄

- (1) 明細書 10 頁 13 ~ 14 行の「高温下、……処理されると」を「加温下、密閉空間中で、したがって加圧下で加熱されると」と訂正する。
- (2) 同 14 頁 17 行、19 頁 9 行、19 頁 13 行、21 頁 18 行、35 頁 10 行 (2 か所)、35 頁 16 行、37 頁 7 行、38 頁 4 行、38 頁 15 行及び 43 頁 17 行の「密閉容器」を「密閉空間」と訂正する。
- (3) 同 17 頁 20 行の「製品へと」を「製品に」と訂正する。
- (4) 同 18 頁 5 ~ 8 行の「選ばれる……からなる」を「選ばれる少なくとも一種のポリマーを、該製品の物理特性を改善するのに有効な量 (以下、成分 b) の「有効量」と言う場合もある) 含む」と訂正する。
- (5) 同 19 頁 15 行の「高圧下、高温に加熱し」を「加温、加圧下に加熱し」と訂正する。

3-70753
手続補正書

平成 3 年 12 月 26 日

特許庁長官 篠 沢 亘 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 184403 号

2. 発明の名称

変性澱粉を含有する、ポリマーをベースとするブレンド組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ワーナー・ランバート・カンパニー

4. 代理人

住所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8 第一信和ビル

氏名 弁理士 (7866) 津 国 肇

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の各欄

7. 補正の内容

- (6) 同 29 頁 8 ~ 9 行の「ポリ (酸化アルキレン)、例えば酸化エチレン及び酸化プロピレン」を「ポリ (オキシアルキレン)、例えばエチレンオキシド及びプロピレンオキシド」と訂正する。
- (7) 同 38 頁 4 ~ 7 行の「圧力下、……からなる方法」を「圧力下で、該澱粉を変性させて該溶融体を形成するのに十分に長い時間加熱すること」と訂正する。
- (8) 同 38 頁 15 ~ 18 行の「圧力下、……加熱し」を「圧力下で、該澱粉を変性させて実質的に均質な溶融体を形成するのに十分に長い時間加熱して溶融体を得」と訂正する。
- (9) 同 38 頁 19 行の「成形品へと」を「成形品に」と訂正する。
- (10) 同 38 頁 20 行 ~ 39 頁 1 行の「冷却して相当な寸法安定性を有する熱可塑性製品とすることからなる方法によって」を「冷却することによって」と訂正する。

特許請求の範囲

1 相当な寸法安定性を有する製品に成形可能な組成物であって、

a) 変性澱粉及び

b) 部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物を、該製品の物理特性を改善するのに有効な量含むことを特徴とする組成物。

2 成分b)の化合物が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸及びイタコン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーと、エチレン、ブチレン、イソブチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン及びスチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーとを重合させたのち、それを塩にすることによって得られる請求項1記載の組成物。

3 該コポリマーが、塩の形態におけるエチレ

ン・コポリマー、アルキレン／アクリレート又はメタクリレート・コポリマー、ABS・コポリマー、スチレン／アクリロニトリル・コポリマー、アルキレン／無水マレイン酸・コポリマー、部分的に加水分解されたポリアクリレート又はポリメタクリレート：アクリレート及びメタクリレートの部分的に加水分解されたコポリマー、アクリル酸エステル／アクリロニトリル・コポリマー及びそれらの水解物、アクリルアミド／アクリロニトリル・コポリマー；アミドエーテル、アミドエステルのブロックコポリマー；ウレタンエステルのブロックコポリマーならびにそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項5記載の組成物。

8 成分c)が、エチレン／酢酸ビニル・コポリマー（EVA）、エチレン／ビニルアルコール・コポリマー（EVAL）、エチレン／アクリル酸・コポリマー（EAA）、エチレン／エチルアクリレート・コポリマー（EEA）、エチレン／メタクリレート・コポリマー（EMA）、スチレン／アクリロニトリル・コポリマー（SAN）、エチレン／無水マレイン

ン／アクリル酸・コポリマー、又は塩の形態におけるエチレン／メタクリル酸・コポリマーである請求項2記載の組成物。

4 コポリマー中のカルボキシル及びカルボキシレート含有モノマーの量が、モノマー成分の総量を基準として、3モル％～80モル％である請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

5 成分b)として定められた化合物の定義に該当しない、実質的に水不溶性の熱可塑性ポリマーからなる成分c)をさらに含む請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

6 該成分c)が、ポリオレフィン、ビニルポリマー、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアセタール、熱可塑性重合体、ポリアリールエーテル、熱可塑性ポリイミド、実質的に水不溶性又は結晶性のポリ（オキシアルキレン）ならびにそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項5記載の組成物。

7 成分c)が、アルキレン／ビニルエステ

ル・コポリマー；アミドエーテル、アミドエステルのブロックコポリマー；ウレタンエーテル、ウレタンエステルのブロックコポリマー及びそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項7記載の組成物。

9 補助剤、充填剤、潤滑剤、離型剤、可塑性剤、発泡剤、安定剤、増量剤、改質剤、流動加速剤、着色剤、顔料及びそれらの混合物からなる群より選ばれる一種又はそれ以上の物質をさらに含む請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物。

10 溶融体ブレンドを冷却し、微粒状、粒状又はペレット状の形態に凝固したブレンドである請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物。

11 1) 澱粉と；部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を、該製品の物理特性を改善するのに有効な量含む混合物を得て；

2) 該混合物を、密閉空間中で十分な温度及び圧

力下で、該澱粉を変性させて実質的に均質な溶融体を形成するのに充分な長い時間加熱して溶融体を得：

3) 該溶融体を成形品に成形し：

4) 該成形品を冷却することによって、請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物から製造される相当な寸法安定性を有する熱可塑性変性澱粉製品。

12 粒状物、ペレット又は粉末をさら溶融及び加工して、容器、ビン、管、棒、包装材料、シート、発泡体、フィルム、袋、バッグ及び医薬用カプセルからなる群より選ばれる成形品とした請求項11記載の製品。

13 さらなる溶融及び加工が、発泡、フィルム形成、圧縮成形、射出成形、吹込成形、押出し成形、同時押出し成形、真空成形、熱成形及びそれらの組合せからなる請求項12記載の製品。

14 1) 澱粉と部分的又は完全に塩の形態で存在するカルボキシル基を含有し、それ以外の官能基を含有しないポリマー及びコポリマーからな

3-70753
る群より選ばれる少なくとも一種の化合物（成分b）を、該製品の物理特性を改善するのに有効な量含む混合物を得て：

2) 該混合物を、密閉空間中で充分な温度及び圧力下で、該澱粉を変性させて溶融体を形成するのに充分な長い時間加熱することによって得られる、請求項1～10のいずれか1項に記載の熱可塑性変性澱粉の実質的に均質な溶融体。